



**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

There application of:  
K. Yuda et al.

Application No.: 09/818,972

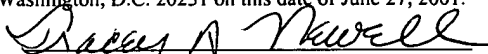
Filed: March 27, 2001

For: **METHOD OF FORMING SILICON  
OXIDE FILM AND FORMING  
APPARATUS THEREOF**

Art Unit: 1762  
Examiner: Unassigned  
Docket No.: GOM-02001

**Certificate of Mailing**

I hereby certify that the foregoing documents are being deposited with the United States Postal Service as first class mail, in an envelope addressed to the Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231 on this date of June 27, 2001.

  
Name: Tracey A. Newell

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

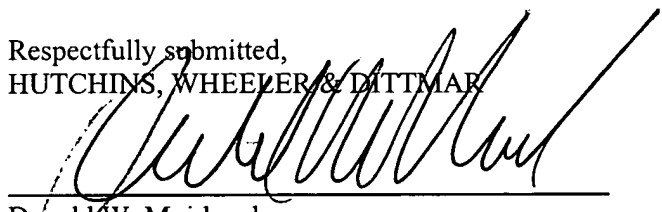
Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

Sir:

Attached hereto is Japanese Patent Application No. 2000-211005, filed July 12, 2000, a priority document for the above-referenced application. Should there be any questions after reviewing this submission, the Examiner is invited to contact the undersigned at 617-951-6676.

Respectfully submitted,  
HUTCHINS, WHEELER & DITTMAR

June 27, 2001  
Date

  
Donald W. Muirhead  
Reg. No. 33,978  
Patent Group  
Hutchins, Wheeler & Dittmar  
101 Federal Street, Boston, MA 02110-1804

**RECEIVED**  
JUL 05 2001  
**TC 1700**



日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

後・池  
US

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 7月12日

出願番号  
Application Number:

特願2000-211005

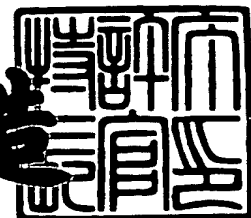
出願人  
Applicant(s):

日本電気株式会社  
アネルバ株式会社

2001年 1月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3112807

【書類名】 特許願

【整理番号】 34803453

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特  
許出願

【提出日】 平成12年 7月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/31

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

    【氏名】 湯田 克久

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都府中市四谷五丁目 8 番 1 号 アネルバ株式会社内

    【氏名】 徐 舸

【特許出願人】

    【識別番号】 000004237

    【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】 000227294

    【氏名又は名称】 アネルバ株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100071272

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 後藤 洋介

【選任した代理人】

    【識別番号】 100077838

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 池田 憲保

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 012416

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001569

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化シリコン膜の形成方法及びその形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素原子を含むガスのプラズマを形成するプラズマ生成領域と、プラズマ生成領域と分離され、かつ基板との間に形成された、シリコン原子を含むガスが供給される成膜領域とを有し、プラズマ C V D 法による気相化学反応を用いて酸化シリコン膜を基板上に堆積する酸化シリコン膜の形成方法において、

上記成膜領域には、励起した酸素分子と励起した酸素原子とが存在し、

この励起した酸素分子の量と励起した酸素原子の量を意図的に制御するようにしたことを特徴とする酸化シリコン膜の形成方法。

【請求項 2】 前記意図的制御は、励起酸素原子の量を励起酸素分子の量に対して相対的に減少させるように行われることを特徴とする請求項 1 に記載の酸化シリコン膜の形成方法。

【請求項 3】 前記意図的制御は、前記酸化シリコン膜の成膜条件を変化させることにより行われることを特徴とする請求項 2 に記載の酸化シリコン膜の形成方法。

【請求項 4】 前記酸化シリコン膜の成膜条件の変化は、前記成膜領域の圧力を変化させることにより行われることを特徴とする請求項 3 に記載の酸化シリコン膜の形成方法。

【請求項 5】 前記成膜領域の発光分光スペクトルにおいて、前記励起酸素分子に対して 7 6 1 n m 付近の発光ピークを有し、前記励起酸素原子に対して 7 7 7 n m 付近の発光ピークを有することを特徴とする請求項 1 に記載の酸化シリコン膜の形成方法。

【請求項 6】 前記励起酸素分子に対する 7 6 1 n m 付近の発光ピークの面積  $A(O_2)$  と前記励起酸素原子に対する 7 7 7 n m 付近の発光ピークの面積  $A(O)$  との関係が、 $10 * A(O_2) > A(O)$  の関係を満たすことを特徴とする請求項 5 に記載の酸化シリコン膜の形成方法。

【請求項 7】 酸素原子を含むガスのプラズマを形成するプラズマ生成領域

と、プラズマ生成領域と分離されかつ基板との間に形成された成膜領域とを有し、成膜領域内に基板を設置する基板保持機構が設けられ、かつ成膜領域内にシリコン原子を含むガスを供給する供給手段を有し、プラズマCVD法を用いて酸化シリコン膜を基板上に形成する酸化シリコン膜の形成装置において、

上記成膜領域には、励起した酸素分子と励起した酸素原子とが存在し、

この励起した酸素分子の量と励起した酸素原子の量を意図的に制御する制御手段を有することを特徴とする酸化シリコン膜の形成装置。

【請求項 8】 前記制御手段は、前記成膜領域の発光を分光検知する発光分光測定システムを有することを特徴とする請求項 7 に記載の酸化シリコン膜の形成装置。

【請求項 9】 前記発光分光測定システムは、前記成膜領域のチャンバ壁に設置された光透過窓を通過してきた光を分光測定することを特徴とする請求項 8 に記載の酸化シリコン膜の形成装置。

【請求項 10】 前記発光分光測定システムにより分光測定された成膜領域の発光スペクトルにおいて、前記励起酸素分子に対して 761 nm 付近の発光ピークを有し、前記励起酸素原子に対して 777 nm 付近の発光ピークを有することを特徴とする請求項 9 に記載の酸化シリコン膜の形成装置。

【請求項 11】 前記励起酸素分子に対する 761 nm 付近の発光ピークの面積  $A(O_2)$  と前記励起酸素原子に対する 777 nm 付近の発光ピークの面積  $A(O)$  との関係が、 $10 * A(O_2) > A(O)$  の関係を満たすように成膜条件を制御することを特徴とする請求項 10 に記載の酸化シリコン膜形成装置。

【請求項 12】 前記成膜条件の制御は、前記成膜領域の圧力を変化させることにより行われることを特徴とする請求項 11 に記載の酸化シリコン膜の形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマCVD装置を用いた酸化シリコン膜の形成方法及び形成装置に関し、特に、プラズマ生成領域と基板処理（成膜）領域を分離または隔離す

るプラズマCVDを用いて、気相化学反応により酸化シリコン膜を形成する酸化シリコン膜の形成方法及び形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

プラズマダメージを抑制しながら基板への膜形成を行うプラズマCVD装置の1つに、プラズマ生成領域と基板処理（成膜）領域を隔離するリモートプラズマCVD装置がある。これを用いたCVD膜の形成は、半導体デバイスプロセスにおいて高信頼性デバイスや高性能デバイスが作製可能な処理プロセスとして重要な技術となっている。

【0003】

大面積フラットパネルディスプレイのスイッチングトランジスタ形成プロセス、駆動回路トランジスタ形成プロセス、および大口径シリコンウエハプロセスなどの大型基板に対応できるリモートプラズマCVD装置として、例えば、特開昭53-91665号公報に開示された平行平板リモートプラズマCVD装置がある。

【0004】

このような平行平板リモートプラズマCVD装置は、図6に示すように、従来の平行平板プラズマCVD装置において、基板30の設置される基板サセプタ20と高周波印加電極10の間に、複数の貫通孔（ラジカル通過孔50）を有するプラズマ閉じ込め電極80を設置し、このプラズマ閉じ込め電極80と高周波印加電極10との間で第1のガス100のプラズマ60を閉じこめるものである。

【0005】

平行平板で発生させた大面積均一なプラズマを用いるため、基板処理に必要なラジカルの供給が大面積均一に行えるという特徴を有する。

【0006】

さらに、特開昭53-91665号公報では、プラズマ分解しない第2のガス110の供給を電極面に均一に分布した中性ガス噴射孔90から行うため、拡散してきたラジカルとの反応による成膜処理を大面積均一に行えるという特徴も有する。

## 【0007】

例えば、図6に示す平行平板リモートプラズマCVD装置において、基板30上に酸化シリコン膜を形成する例を説明する。

## 【0008】

まず、第1のガス100として酸素ガスをプラズマ生成領域に供給し、高周波印加電極10に高周波電力を印加して酸素プラズマ60を生成する。

## 【0009】

この酸素プラズマ60はプラズマ閉じ込め電極80によって高周波印加電極10との間に閉じ込められているため、ラジカル通過孔50を通して成膜領域へ供給されるのは励起酸素原子、励起酸素分子、酸素原子、酸素分子およびオゾンであり、酸素イオンや電子はほとんど供給されない。

## 【0010】

一方、第2のガス110であるモノシランガスが中空構造であるプラズマ閉じ込め電極80内に供給され、プラズマ閉じ込め電極80の基板側の面に開口された中性ガス噴射孔90からモノシランガスが供給される。

## 【0011】

プラズマ閉じ込め電極80と基板30の間において、励起酸素原子、励起酸素分子、酸素原子、酸素分子およびオゾンとモノシランガスの気相反応が起こり、 $\text{SiH}_x$ 、 $\text{SiH}_x\text{O}_y$ 、 $\text{SiO}_y$ などの酸化シリコン前駆体が生成し、これらが基板30上に付着し、さらに基板上成長表面での酸化反応や熱解離などを経て基板30上に酸化シリコン膜が成膜される。

## 【0012】

ラジカル通過孔50および中性ガス噴射孔90が、プラズマ閉じ込め電極80上で面内均一に分布しているため、それぞれの孔から供給されるガスのフラックスの面内分布は均一になりやすい。

## 【0013】

従って、上述の気相反応も基板上空間で面内均一に起こり、酸化シリコン前駆体の基板上面内分布も均一となり、基板30上に形成される酸化シリコン膜の膜質分布も面内均一となる。



## 【0014】

このように、プラズマダメージを抑制しながら基板面内均一性に優れる薄膜を形成することができる平行平板リモートプラズマCVDは、大型ガラス基板上薄膜トランジスタのゲート絶縁膜となる酸化シリコン膜や窒化シリコン膜、同じく大型ガラス基板上薄膜トランジスタの活性層やゲート電極となる非晶質シリコン膜、さらに、大型Si基板上トランジスタ素子の層間絶縁膜となる酸化シリコン膜や窒化シリコン膜などを成膜する方法として有望視されている。

## 【0015】

リモートプラズマCVD技術のもう一つの特徴は、成膜領域でのイオンや電子の存在密度が無視できる程度であるため、気相で起こっている反応が比較的単純であり、酸素原子励起種、酸素分子励起種などの反応種や、 $\text{SiH}_x$ 、 $\text{SiH}_x\text{O}_y$ 、 $\text{SiO}_y$ といった気相で形成される中間生成種の量を制御できる可能性を有していることである。

## 【0016】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところが、従来技術では、特定の種に注目、測定して、その量を増減するような制御がなされておらず、種の量の増減を経験的に推測して、圧力、プラズマ励起パワー、ガス流量、ガス組成などのCVD成膜条件を調整する方法がとられていた。

## 【0017】

このように従来技術では、反応種および中間生成種の量制御というリモートプラズマCVD技術の特徴を最大限に活かし、高品質の酸化シリコン膜を形成することができていなかった。

## 【0018】

そこで、本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みて成されたものであり、その目的は、気相化学反応を用いるリモートプラズマCVD成膜において、励起酸素分子や励起酸素原子といった特定種の量を意図的に制御して、高品質の酸化シリコン膜を形成することにある。

## 【0019】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明では、酸素原子を含むガスのプラズマを形成するプラズマ生成領域と、プラズマ生成領域と分離され、かつ基板との間に形成されたシリコン原子を含むガスが供給される成膜領域とを有し、プラズマCVD法による気相化学反応を用いて酸化シリコン膜を基板上に堆積する酸化シリコン膜の形成方法において、上記成膜領域には、励起した酸素分子と励起した酸素原子とが存在し、この励起した酸素分子の量と励起した酸素原子の量を意図的に制御するようにした。

## 【0020】

ここで、前記意図的制御は、励起酸素原子の量を励起酸素分子の量に対して相対的に減少させるように行われる。

## 【0021】

また、前記意図的制御は、前記酸化シリコン膜の成膜条件を変化させることにより行われる。

## 【0022】

例えば、前記酸化シリコン膜の成膜条件の変化は、前記成膜領域の圧力を変化させることにより行われる。

## 【0023】

この場合、前記成膜領域の発光分光スペクトルにおいて、前記励起酸素分子に対して761nm付近の発光ピークを有し、前記励起酸素原子に対して777nm付近の発光ピークを有する。

## 【0024】

また、前記励起酸素分子に対する761nm付近の発光ピークの面積 $A(O_2)$ と前記励起酸素原子に対する777nm付近の発光ピークの面積 $A(O)$ との関係が、 $10 * A(O_2) > A(O)$ の関係を満たすことが好ましい。

## 【0025】

また、本発明では、酸素原子を含むガスのプラズマを形成するプラズマ生成領域と、プラズマ生成領域と分離されかつ基板との間に形成された成膜領域とを有し、成膜領域内に基板を設置する基板保持機構が設けられ、かつ成膜領域内にシ

リコン原子を含むガスを供給する供給手段を有し、プラズマCVD法を用いて酸化シリコン膜を基板上に形成する酸化シリコン膜の形成装置において、上記成膜領域には、励起した酸素分子と励起した酸素原子とが存在し、この励起した酸素分子の量と励起した酸素原子の量を意図的に制御する制御手段を有する。

【0026】

前記制御手段は、好ましくは、前記成膜領域の発光を分光検知する発光分光測定システムである。

【0027】

例えば、前記発光分光測定システムは、前記成膜領域のチャンバ壁に設置された光透過窓を通過してきた光を分光測定する。

【0028】

前記発光分光測定システムにより分光測定された成膜領域の発光スペクトルにおいて、前記励起酸素分子に対して761nm付近の発光ピークを有し、前記励起酸素原子に対して777nm付近の発光ピークを有する。

【0029】

この場合、前記励起酸素分子に対する761nm付近の発光ピークの面積A(O2)と前記励起酸素原子に対する777nm付近の発光ピークの面積A(O)との関係が、 $10 * A(O2) > A(O)$ の関係を満たすように成膜条件を制御することが望ましい。

【0030】

前記成膜条件の制御は、例えば、前記成膜領域の圧力を変化させることにより行われる。

【0031】

【作用】

本発明では、酸素原子を含むガスのプラズマを形成するプラズマ生成領域と、プラズマ生成領域外で被堆積基板を設置する基板保持機構を有し、かつプラズマ生成領域と被堆積基板の間でシリコン原子を含むガスを供給する手段を有するプラズマCVD装置を用いて酸化シリコン膜を形成する。

【0032】

この場合、プラズマ生成領域と被堆積基板の間に、励起した酸素分子と励起した酸素原子が存在する。励起酸素分子が存在するような状態を作り出すことで、酸素原子や励起酸素原子の量が減少し、過剰な気相反応を抑制して、OHやHSiOといった低減すべき中間生成種を減少させることが可能である。

## 【0033】

OHやHSiOは、酸化シリコン膜中でSi-OHやSi-Hといった欠陥を形成して酸化シリコン膜の電気特性を悪化させるため、これらの中間生成種を減少させることができれば、形成される酸化シリコン膜の電気特性は向上する。

## 【0034】

また、本発明では、プラズマ生成領域と被堆積基板の間の領域の発光分光スペクトルに、761nm付近の発光ピークと777nm付近の発光ピークを有する。

## 【0035】

761nm付近の発光ピークは励起酸素分子に起因したピークであり、このピークが存在するということは、プラズマ生成領域と被堆積基板の間に励起酸素分子が存在することを示している。

## 【0036】

前述したように、励起酸素分子が存在するような状態であれば、酸素原子や励起酸素原子の量が減少し、過剰な気相反応を抑制して、OHやHSiOといった低減すべき中間生成種を減少させることが可能である。

## 【0037】

さらに、761nm付近の発光ピークの面積 $A(O_2)$ と777nm付近の発光ピークの面積 $A(O)$ との関係が、 $10 * A(O_2) > A(O)$ の関係を満たす程度に励起酸素原子量を低減することで、十分にOHやHSiOといった低減すべき中間生成種を減少させることができる。

## 【0038】

また、本発明では、酸素原子を含むガスのプラズマを形成するプラズマ生成領域と、プラズマ生成領域外で被堆積基板を設置する基板保持機構を有し、かつプラズマ生成領域と被堆積基板の間でシリコン原子を含むガスを供給する手段を有

するプラズマCVD装置構成において、プラズマ生成領域と被堆積基板の間の領域の発光を分光検知する発光分光測定システムを有する。

## 【0039】

そして、この発光分光測定システムがCVD装置を制御するシステムとシステム接続されており、発光分光スペクトルにおける761nm付近の発光ピークの面積 $A(O_2)$ と777nm付近の発光ピークの面積 $A(O)$ との関係が、 $10 * A(O_2) > A(O)$ の関係になるように、CVD装置制御システムがCVD成膜条件を制御するようにしている。

## 【0040】

前述したように、 $10 * A(O_2) > A(O)$ の関係を満たす程度に励起酸素原子量を低減することで、十分にOHやHSiOといった低減すべき中間生成種を減少させることができる。

## 【0041】

そして、発光分光測定システムとCVD装置制御システムを連動させることで、リアルタイムに分光測定結果をCVD条件に反映させて、 $10 * A(O_2) > A(O)$ の関係を満たすCVD成膜を行うことができる。

## 【0042】

## 【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を、図を参照しながら説明する。

## 【0043】

本発明の実施の形態を酸素とモノシランの反応を用いるリモートプラズマCVDによる酸化シリコン膜の形成を例にとり、図1から図5を参照して詳細に説明する。

## 【0044】

本実施の形態におけるリモートプラズマCVD装置は、基本的には図1に示すように、真空排気可能な真空チャンバ、高周波印加電極11、酸素プラズマ生成領域170、基板30の設置される基板サセプタ20、酸素ラジカル通過孔（貫通孔）190とモノシラン噴射孔120を有して電氣的に接地されたプラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタ260によって構成されている。

## 【 0 0 4 5 】

本装置では、酸素プラズマ生成領域 1 7 0 と基板 3 0 の位置する成膜領域が、接地されたプラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタ 2 6 0 によって分離されている。さらに、酸素ラジカル通過孔（貫通孔） 1 9 0 の孔径がプラズマのデバイ長程度となってるため、プラズマ生成領域で生成したイオンや電子は成膜領域にはほとんど侵入できず、基板 3 0 付近でのイオンや電子の密度は無視できる程度である。

## 【 0 0 4 6 】

図 2 にプラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタ 2 6 0 の断面図を、図 3 にプラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタ 2 6 0 の平面図を示す。

## 【 0 0 4 7 】

プラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタ 2 6 0 は、プラズマ閉じ込め多孔板上部板 3 1 0 と、プラズマ閉じ込め多孔板下部板 3 2 0 で挟まれた中空部 3 6 0 を有しており、酸素プラズマ生成領域 1 7 0 で生成した酸素原子、励起酸素原子、励起酸素分子、酸素分子およびオゾンを経基板側へ通過させるための酸素ラジカル通過孔（貫通孔） 1 9 0 と、モノシランを経基板側へ噴射するためのモノシラン噴射孔 1 2 0 が面内に多数開口されている。

## 【 0 0 4 8 】

孔の分布は、図 3 に示すような面内均一な開口方法だけでなく、中心部の開口率が高い分布や周辺部の開口率が高い分布など、どのような分布でも良い。

## 【 0 0 4 9 】

図 2 に示すように、酸素ラジカル通過孔（貫通孔） 1 9 0 とモノシラン噴射孔 1 2 0 は独立しており、励起種およびラジカルを含む酸素ガス 2 1 0 とモノシランガス 1 4 0 がプラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタ 2 6 0 の中空部 3 6 0 で混じり合うことはない。

## 【 0 0 5 0 】

また、モノシランは中空部 3 6 0 で面内均一化されるが、より均一なモノシランの供給を行うためには、プラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタ 2

6 0 の中空部 3 6 0 内に、モノシランガス 1 0 4 を均一化するための拡散板を設ければよい。

【 0 0 5 1 】

本発明の特徴の一つである発光分光測定を行うための構成は、図 1 に示すように、プラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタ 2 6 0 と基板 3 0 との間の成膜領域のチャンバ壁に設置された光透過窓 1 8 0、光透過窓 1 8 0 を通った光を分光システム 7 0 に送光するための光ファイバ 1 3 0、送光された光を分光測定する分光システム 7 0 から成る。

【 0 0 5 2 】

前記成膜領域での発光はプラズマ生成領域に比べて微弱であるため、分光システム 7 0 の光ディテクタは電子冷却 CCD などの高感度ディテクタを用いるのがよく、また露光時間を長くする必要があるため、マルチチャンネルで各波長を同時測定できるものがよい。

【 0 0 5 3 】

次に、酸化シリコン膜の形成方法を以下に説明する。

【 0 0 5 4 】

真空排気された CVD チャンバー内に、1 SLM の流量で酸素ガス 1 5 0 を導入し、基板 3 0 付近の圧力が 2 7 P a になるように排気能力を制御する。

【 0 0 5 5 】

孔径の細い酸素ラジカル通過孔（貫通孔）1 9 0 を有するプラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタ 2 6 0 を用いた結果、プラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタ 2 6 0 を境にプラズマ生成領域側の圧力は 5 8 P a となっており、基板 3 0 の位置する成膜領域の 2 倍程度の圧力となっている。

【 0 0 5 6 】

次に、高周波印加電極 1 1 に、6 0 M H z の励起周波数で高周波電力を印加して酸素プラズマを形成する。酸素プラズマ生成領域 1 7 0 は基板 3 0 から離れた距離にあり、かつ開口径の小さい酸素ラジカル通過孔（貫通孔）1 9 0 を有するプラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタ 2 6 0 が基板 3 0 と酸素プラズマ生成領域 1 7 0 の間に位置している。

## 【0057】

このため、酸素プラズマ生成領域170中でのプラズマ密度が $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 程度であるのに対し、プラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタ260と基板30の間の領域のプラズマ密度は $10^4 \text{ cm}^{-3}$ 以下となっている。

## 【0058】

すなわち、酸素プラズマ生成領域170中では電子、酸素原子イオン、酸素分子イオン、酸素原子、励起酸素原子、励起酸素分子、酸素分子およびオゾンなどが存在するが、プラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタ260と基板30の間の領域に達する電子およびイオンの量は無視できる程度であることを示している。

## 【0059】

成膜領域に噴射されるモノシランガス140と反応して酸化シリコン膜成膜に寄与するのは、酸素原子、励起酸素原子、励起酸素分子、酸素分子およびオゾンである。これらの励起種およびラジカルを含む酸素ガス210は酸素ラジカル通過孔（貫通孔）190を通して成膜領域に拡散し、モノシラン噴射孔120から流量 $10 \text{ SCCM}$ で噴射されたモノシラン140と反応して $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiO}_x\text{H}_y$ 、 $\text{SiH}_y$ などの酸化シリコン前駆体を形成し、基板30上に酸化シリコン膜を形成する。

## 【0060】

前述したように、多孔板兼モノシランインジェクタ260と基板30の間のプラズマ密度は非常に低くなっているため、通常の平行平板プラズマCVDに比べて基板30へのプラズマダメージは非常に低くなっている。

## 【0061】

この効果は、基板表面がMOS界面を形成するシリコン表面の場合には顕著に現れ、通常の平行平板プラズマCVDで単結晶シリコン基板上に酸化シリコン膜を形成した場合にそのMOS界面準位密度がミッドギャップ付近で $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ であるのに対し、本リモートプラズマCVDで酸化シリコン膜を形成した場合には $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 台の低界面準位密度となる



【 0 0 6 2 】

ここで、前述の酸化シリコン膜形成時に、プラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタ 2 6 0 と基板 3 0 の間の成膜領域の発光分光スペクトルを測定した例を図 4 に示す。

【 0 0 6 3 】

7 6 1 n m 付近の発光ピークは励起酸素分子に帰属し、7 7 7 n m 付近の発光ピークは励起酸素原子に帰属する。

【 0 0 6 4 】

通常、励起周波数として用いられる 1 3 . 5 6 M H z では、この励起酸素分子は観測されないことが多いが、本例で用いた 6 0 M H z 励起では励起酸素分子が観測されており、超高周波励起の特徴であると考えられる。

【 0 0 6 5 】

なお、E C R プラズマを含むマイクロ波励起プラズマを用いた場合にも、励起酸素分子が観測されることが知られており、酸素励起分子を成膜領域に存在させるためには、6 0 M H z 、2 7 M H z などの超高周波励起やマイクロ波励起が有効である。

【 0 0 6 6 】

このように励起酸素分子が存在する場合には、励起酸素原子が励起酸素分子形成に寄与して酸素原子になる場合が多く、励起酸素原子の存在密度は低くなる。

【 0 0 6 7 】

励起酸素分子 - S i H x 間の反応速度と励起酸素原子 - S i H x 間の反応速度では、前者が 1 桁以上小さいため、励起酸素分子の存在する成膜領域での気相反応は抑制され、特に、O H や H S i O といった低減すべき中間生成種を減少させることができる。

【 0 0 6 8 】

O H や H S i O は、酸化シリコン膜中で S i - O H や S i - H といった欠陥を形成して酸化シリコン膜の電気特性を悪化させるため、これらの中間生成種を減少させることができれば、形成される酸化シリコン膜の電気特性は向上する。

## 【 0 0 6 9 】

さらに、761nm付近の発光ピークの面積 $A(O_2)$ と777nm付近の発光ピークの面積 $A(O)$ との関係が、 $10 * A(O_2) > A(O)$ の関係を満たす程度に励起酸素原子量を低減することで、十分にOHやHSiOといった低減すべき中間生成種を減少させることができる。

## 【 0 0 7 0 】

図5に酸素分子励起種発光ピーク面積 $A(O_2)$ と酸素原子励起種発光ピーク面積 $A(O)$ とを成膜領域の圧力に対してプロットしたものを示す。

## 【 0 0 7 1 】

成膜例としてあげた27Paの時には、 $10 * A(O_2) / A(O)$ の比は22程度となっており、 $10 * A(O_2) > A(O)$ の関係を十分に満たしている。

## 【 0 0 7 2 】

この比を上げることは成膜条件変化で可能であり、例えば成膜領域の圧力を上げることで図5に示すように励起酸素分子の量を増大させ、励起酸素原子の量を減少させることが出来る。

## 【 0 0 7 3 】

図5に示す例では、成膜領域圧力が40Paのとき、 $10 * A(O_2) / A(O)$ の比は55程度であり、成膜領域圧力が53Paのとき、 $10 * A(O_2) / A(O)$ の比は127程度である。

## 【 0 0 7 4 】

このように励起酸素原子および励起酸素分子の量が成膜領域圧力に対して敏感であることから、プラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタ260と基板30間の領域の発光を分光検知する発光分光測定システムと、CVD装置を制御するシステムをシステム接続し、 $10 * A(O_2) > A(O)$ の範囲になるように、CVD装置制御システムが成膜領域圧力をコントロールする方法をとれば、確実に気相反応抑制を行うことができる。

## 【 0 0 7 5 】

また、図5のような関係が予め分かっているならば、成膜時間中に徐々に励起酸素

分子量と励起酸素原子量の比を変化させることも可能である。

【0076】

また、成膜領域圧力以外にも、高周波パワー、ガス流量、ガス組成なども励起酸素分子量および励起酸素原子量に影響を及ぼすため、 $10 * A(O_2) > A(O)$  の範囲になるように、すべてのCVD成膜条件を制御してもよい。

【0077】

以上の実施の形態において、プラズマ閉じ込め電極として、プラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタ260の例で説明したが、シランインジェクタの機能を有しないプラズマ閉じ込め電極を使用しても良い。

【0078】

また、モノシランの供給方法として、面型の多孔板兼モノシランインジェクタの例で説明したが、リング状モノシランインジェクタ、棒状インジェクタ、格子状インジェクタ、直線状インジェクタなど、どのような形状のものであっても良い。

【0079】

また、以上の実施の形態においては、モノシランと酸素を用いた酸化シリコン膜形成を例にあげて本発明の説明を行ったが、モノシランのかわりにジシランなどの高次シランやTEOS (Tetraethoxysilane) などの液体Si原料などを使用しても良く、酸素のかわりに亜酸化窒素、酸化窒素などを用いても良い。

【0080】

さらに、以上の実施の形態においては、平行平板リモートプラズマCVD装置を用いた例を挙げたが、本発明は、プラズマ生成領域と基板処理（成膜）領域が、空間的に隔離または分離されているプラズマCVD装置であれば、マイクロ波プラズマ、電子サイクロトロン共鳴プラズマ、誘導結合プラズマ、ヘリコン波プラズマを用いたプラズマCVD装置など、どのような形態の装置であっても適用可能である。

【0081】

【発明の効果】

本発明では、気相化学反応を用いて酸化シリコン成膜を行うリモートプラズマCVDにおいて、励起酸素分子量と励起酸素原子量を制御することができ、過剰な気相反応を抑制して、高品質の酸化シリコン膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の形態によるリモートプラズマCVD装置の側面概略図である。

【図2】

本発明の実施の形態によるプラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタの断面概略図である。

【図3】

本発明の実施の形態によるプラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタの平面概略図である。

【図4】

本発明の実施の形態による成膜領域の発光分光スペクトルの例である。

【図5】

本発明の実施の形態による成膜領域発光スペクトルのピーク面積強度の圧力依存性を示した図である。

【図6】

従来例における平行平板リモートプラズマCVD装置の側面概略図である。

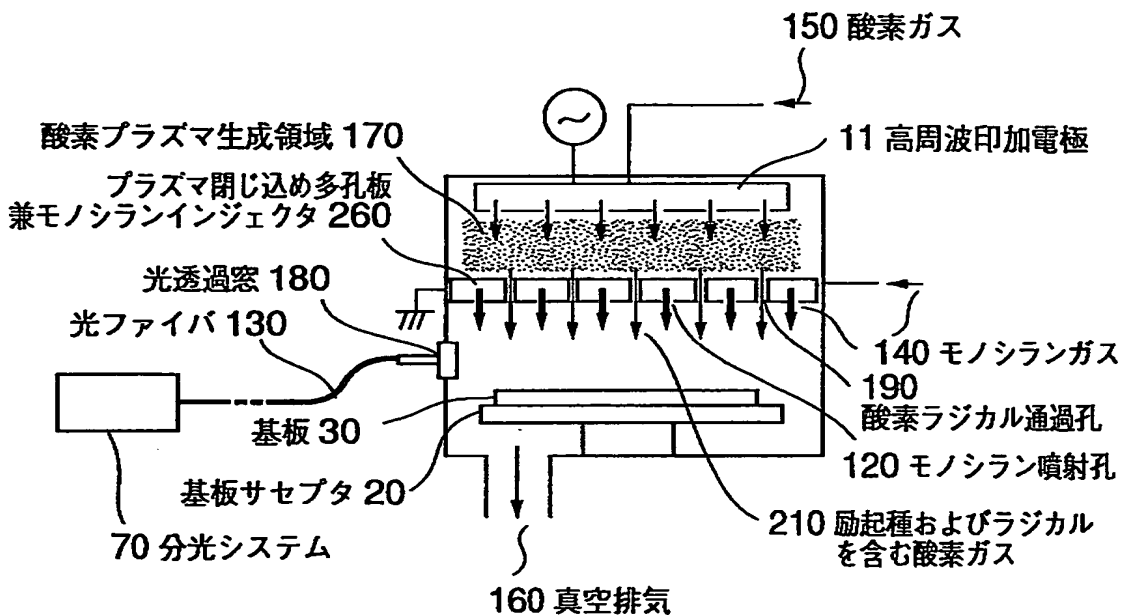
【符号の説明】

- 1 1 高周波印加電極
- 2 0 基板サセプタ
- 3 0 基板
- 7 0 分光システム
- 1 2 0 モノシラン噴射孔
- 1 3 0 光ファイバ
- 1 4 0 モノシランガス
- 1 5 0 酸素ガス
- 1 6 0 真空排気

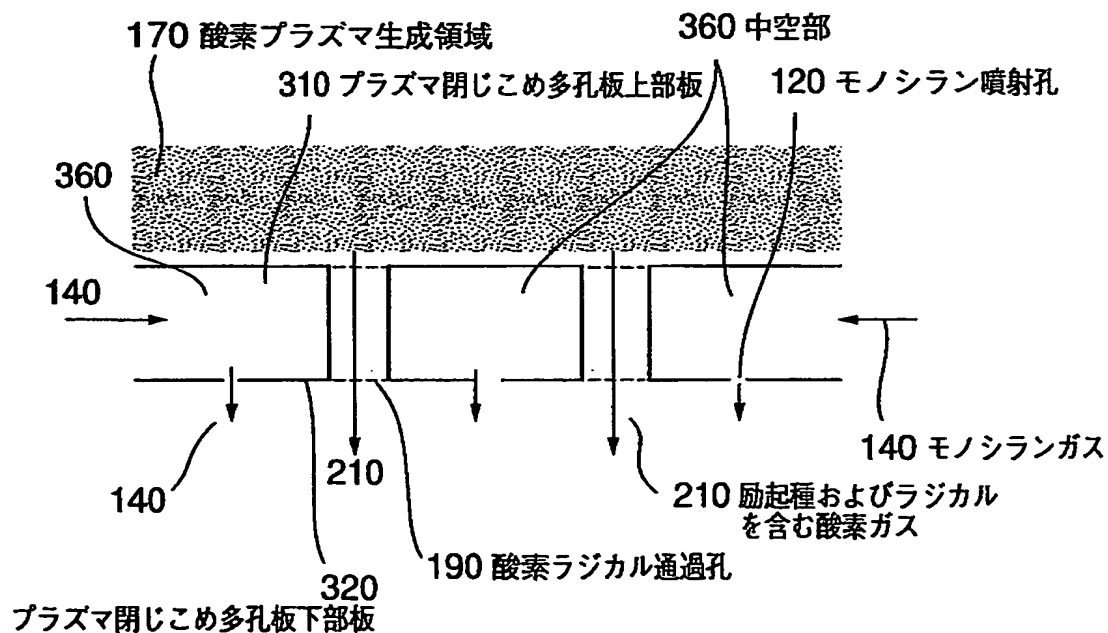
- 1 7 0 酸素プラズマ生成領域
- 1 8 0 光透過窓
- 1 9 0 酸素ラジカル通過孔（貫通孔）
- 2 1 0 励起種およびラジカルを含む酸素ガス
- 2 6 0 プラズマ閉じ込め多孔板兼モノシランインジェクタ
- 3 1 0 プラズマ閉じ込め多孔板上部板
- 3 2 0 プラズマ閉じ込め多孔板下部板
- 3 6 0 中空部

【書類名】 図面

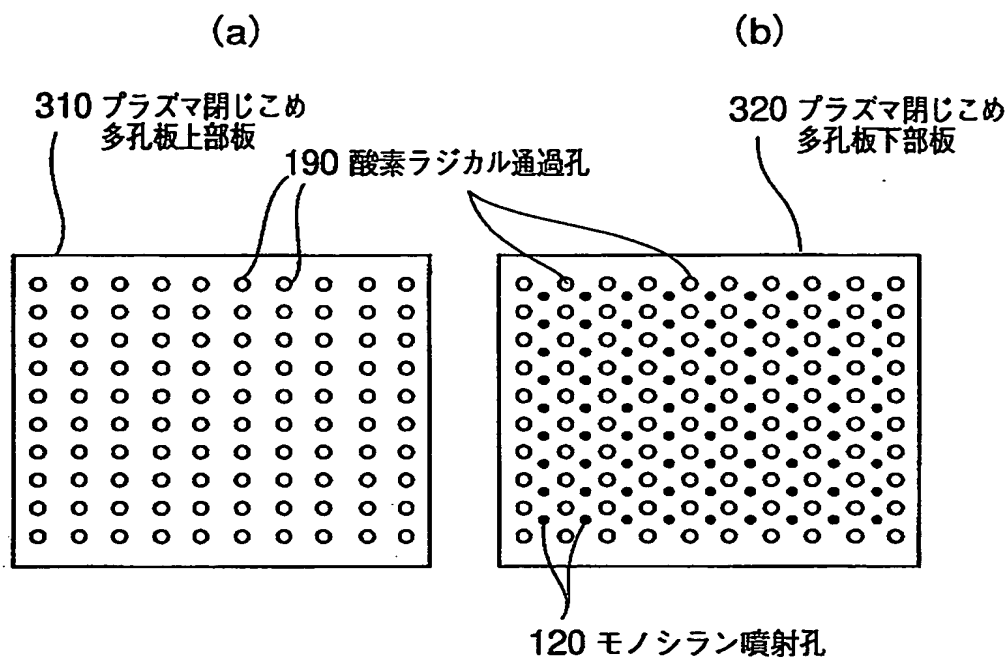
【図 1】



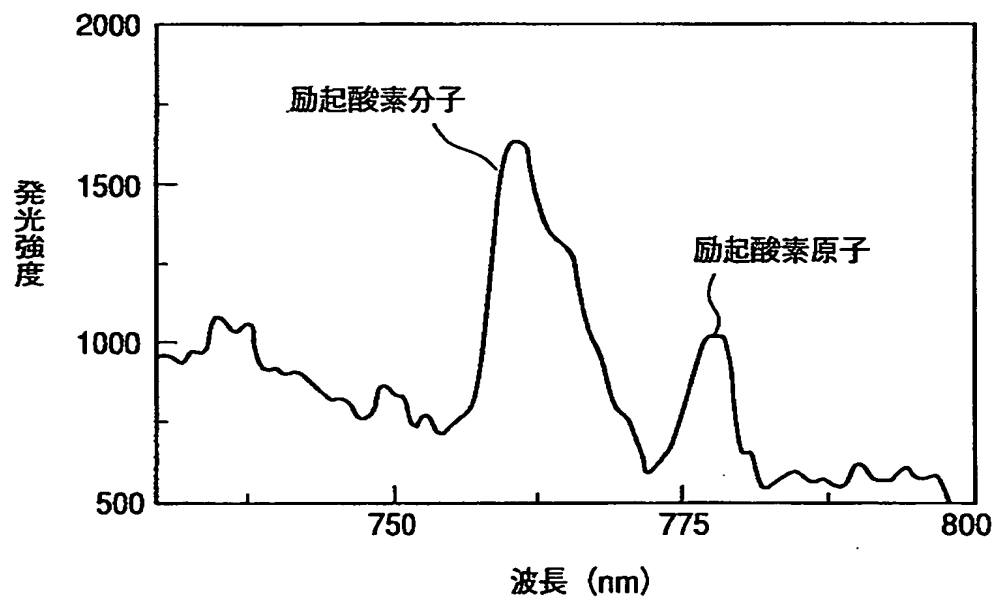
【図 2】



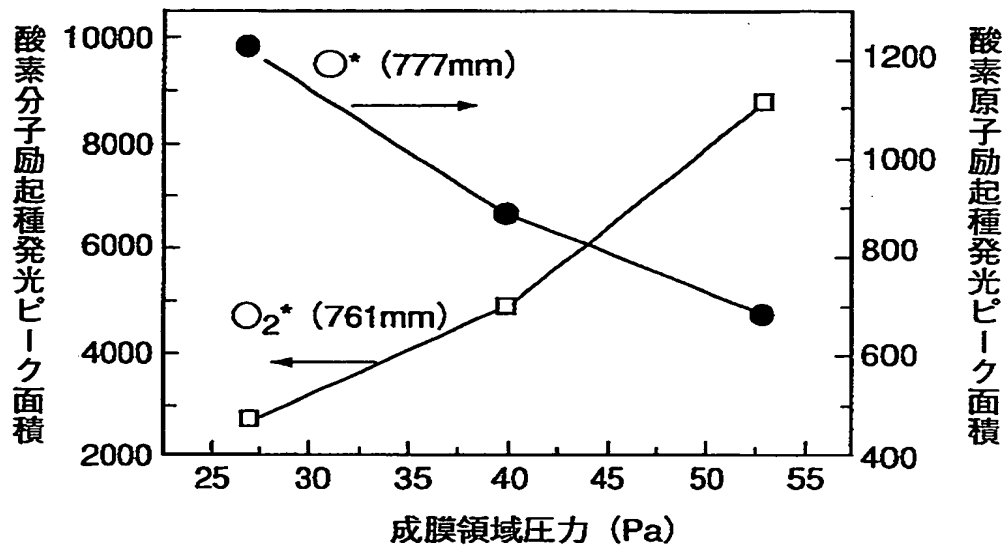
【図 3】



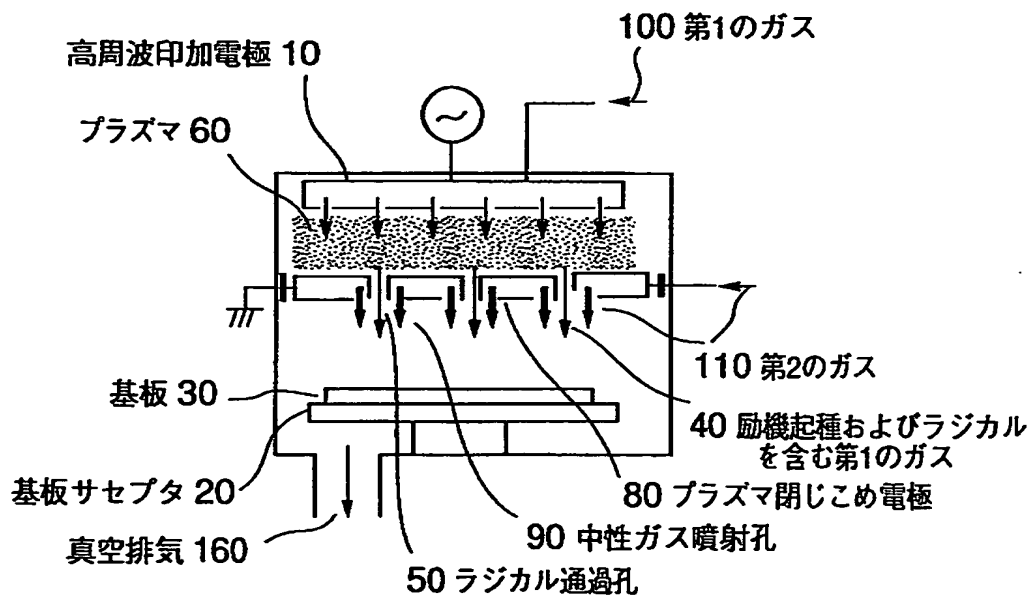
【図 4】



【図 5】



【図 6】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 気相化学反応を用いるリモートプラズマCVD成膜において、励起酸素分子や励起酸素原子といった特定種の量を意図的に制御して、高品質の酸化シリコン膜を形成する方法を提供する。

【解決手段】 酸素原子を含むガス150のプラズマを形成するプラズマ生成領域170と、プラズマ生成領域外で被堆積基板30を設置する基板保持機構20を有し、かつプラズマ生成領域170と被堆積基板30の間でシリコン原子を含むガス140を供給する手段を有するプラズマCVD装置を用いて酸化シリコン膜を形成するプラズマCVD成膜方法において、プラズマ生成領域107と被堆積基板30との間の領域の発光分光スペクトルを測定したときに、761nm付近の発光ピークの面積 $A(O_2)$ と777nm付近の発光ピークの面積 $A(O)$ との関係が、 $10 * A(O_2) > A(O)$ の関係にある。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名	日本電気株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000227294]

1. 変更年月日	1995年11月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都府中市四谷5丁目8番1号
氏 名	アネルバ株式会社